

## **Métodos de Extracção de Taninos e de Preparação de Adesivos para Derivados de Madeira: Uma Revisão**

**Fernando Caldeira Jorge\*, Paulo Brito\*\*, Lina Pepino\*\*\*, António Portugal\*\*\*\*, Helena Gil\*\*\*\* e Rui Pereira da Costa\*\*\*\*\***

\*Investigador

WOODTECH – Consultadoria e Intermediação Tecnológica para as Indústrias dos Produtos Florestais, Lda. Rua da República, 198 – Alagoas – 3810 159 AVEIRO

\*\* Estudante de Doutoramento, \*\*\*Bolseira e \*\*\*\*Professor Associado

Departamento de Engenharia Química. Universidade de Coimbra, Polo II, Pinhal de Marrocos, 3030-290 COIMBRA

\*\*\*\*\*Director-Geral

Bresfor. Indústria do Formol, Apartado 13, 3834-908 GAFANHA DA NAZARÉ

**Sumário.** Com o objectivo de contribuir para a utilização e valorização do resíduo abundante que é a casca de pinheiro bravo em Portugal, são revistos vários métodos de extracção de casca ou de cerne de algumas espécies florestais para a obtenção de extractos taninosos, com especial destaque para a casca de pinheiro. Discute-se a utilização desses extractos na preparação de adesivos para madeira ou derivados de madeira, nas vertentes de resinas só com extracto, com extracto e resina sintética, resinas de cura a frio e como captadores de formaldeído.

**Palavras-chave:** taninos; extracção; adesivos; revisão

**Abstract.** With the objective of increasing the use and value of maritime pine bark in Portugal, which is an abundant residue, this paper reviews several methods for the extraction of tannin-rich extracts from the bark or heartwood of some forest species, with an emphasis on pine bark. The utilisations of such extracts are discussed as applied to the preparation of adhesives for wood and wood-derivatives, including resins based solely on these extracts, with extract and synthetic resin, with cold set resins and as formaldehyde scavengers.

**Key words:** tannins; extraction; adhesives; review

**Résumé.** Pour contribuer à l'utilisation et à la valorisation d'un résidu abondant au Portugal qu'est l'écorce de pin maritime, on revoit dans ce texte quelques méthodes d'extraction de l'écorce ou du cerne de quelques espèces forestières pour obtenir des extraits riches en tanins, en insistant sur l'écorce du pin. On discute l'utilisation de ces extraits dans la préparation des adhésifs pour le bois ou dérivés du bois, dans le cas des résines préparées seulement avec extrait, avec extrait et résine synthétique, résines de cure à froid ou comme captateur de formaldéhyde.

**Mots clés:** tannins; extraction; adhésifs; révision

## Introdução

A preocupação em utilizar os taninos extraídos da casca ou da madeira de algumas espécies de árvores para a produção de adesivos para madeira não é nova (ex: DALTON, 1950). A literatura é muito vasta, podendo citar-se dois artigos de revisão: ROUX *et al.*, 1975; PIZZI, 1983. Apesar de os taninos serem aplicados à escala industrial nalguns países, nomeadamente a África do Sul, Argentina e Chile, o seu estudo continua a ser pertinente e novas publicações surgem frequentemente (TISLER *et al.*, 1998).

Muito provavelmente, o grande ímpeto na investigação e subsequente aplicação industrial dos taninos ocorreu na África do Sul nos anos 70 (PIZZI *et al.*, 1981), devido à grande abundância dos taninos da casca de acácia (*Acacia mearnsii*, prev. *molissima*), tradicionalmente plantada para a produção de taninos para o curtimento de peles, conjugada com o elevado preço naquele país dos produtos químicos derivados de petróleo. Este extracto comercial de taninos da acácia é obtido por extracção apenas com vapor de água em autoclaves. Entre 1971 e 1981 foram desenvolvidos adesivos para aglomerado de partículas, para contraplacado e para laminados. A segunda fonte mais importante de taninos a nível comercial é o quebracho (*Schinopsis* sp.), uma árvore nativa do norte da Argentina, cujo cerne contém uma quantidade excepcional de extractáveis (cerca de 25%) (LONG, 1991).

## Extracto de acácia

O extracto comercial da casca de acácia, tal e qual, tem mostrado não ser adequado para a preparação de resinas

de taninos/formaldeído. Apresenta uma viscosidade elevada na gama de concentrações utilizada para a dispersão do adesivo nas partículas de madeira (que deve ser no mínimo de 40%), e os aglomerados fabricados com resinas de taninos não modificados exibem baixas resistências mecânica e à água. Deste modo, alguns procedimentos têm sido propostos para melhorar a qualidade dos adesivos derivados de taninos (PIZZI, 1978): (1) redução da viscosidade por hidrólise das hemiceluloses, subsequentemente com ácido e com base; (2) fortificação do adesivo por copolimerização com uma resina de ureia/formaldeído ou fenol/formaldeído; (3) adição de acetato de fenilo, maleato de fenilo, ou de uma mistura de fenol, ácido acético e naftaleno, para quebrar as ligações de hidrogénio e assim reduzir a viscosidade. Sequências de operações para preparar este tipo de resinas estão apresentadas em PIZZI (1978). Um desenvolvimento de adesivos derivados do extracto de acácia e o teste das variáveis da prensa para a manufatura de contraplacado de qualidade exterior, está descrito em ZHAO *et al.* (1994).

Com procedimentos deste tipo tem sido possível fabricar aglomerados com propriedades semelhantes aos aglomerados fabricados com resina de fenol e formaldeído. Inclusive, a adição de taninos de acácia a resina UF possibilitou um aumento de qualidade desta última, o que foi demonstrado pela manufatura de aglomerados com qualidade para o exterior (CALVÉ *et al.*, 1995).

## Taninos da casca do pinheiro

A casca do pinheiro constitui uma

fonte de taninos muito mais vasta do que a casca de acácia. No entanto, os desenvolvimentos com os taninos da casca do pinheiro têm sido dificultados por razões de vária ordem. A sua elevada massa molecular (maior que a dos taninos da acácia) causa uma elevada viscosidade das soluções, uma solubilidade mais baixa e uma baixa eficiência de reticulação com formaldeído. No entanto, é especialmente a sua elevada reactividade, devido à natureza floroglucinólica do anel A, que causa as maiores dificuldades. Tentativas preliminares (PIZZI, 1982) para a aplicação de taninos da casca do pinheiro recorreram a duas aproximações: (1) fortificação dos taninos do pinheiro com resinas de ureia e formaldeído (UF), melamina e formaldeído (MF), fenol e formaldeído (FF) ou com taninos de acácia; (2) combinações de taninos com formaldeído e diisocianatos. A adição de taninos do pinheiro a uma resina UF aumentou a sua resistência à humidade. Todavia, quando a adição foi feita a uma resina MF ou a taninos da acácia, a qualidade destas ficou reduzida. Uma percentagem de MDI superior a 30% numa formulação com taninos do pinheiro, permitiu obter uma resina comparável à resina PF. Deste trabalho resultam, portanto, as possibilidades de aplicar os taninos do pinheiro como aditivos para as resinas de UF ou de MDI. A primeira para aumentar a resistência à água; a segunda para diminuir o custo das resinas MDI.

A possibilidade de utilizar extractos alcalinos da casca do pinheiro bravo (*Pinus pinaster*) para a preparação de adesivos foi explorada por G. Vázquez e colaboradores, da Universidade de Santiago de Compostela. Uma utilização múltipla, ou total, da casca do pinheiro tem sido sugerida (VÁZQUEZ *et al.*,

1987a), como forma de rentabilizar esta fonte natural de produtos químicos. As três grandes fracções da casca do pinheiro são os taninos, a lenhina e os polissacarídeos. Valores indicativos para os teores destes grupos de substâncias na casca são respectivamente 22,5% (extracto com NaOH 1%), 30% (lenhina Klason) e 30% (holocelulose).

Segundo VÁZQUEZ *et al.* (1987b), com uma granulometria do pó de casca < 1 mm, 15 min de extração é o suficiente para se atingir o rendimento máximo da extração com NaOH 1% que, no caso concreto citado, variou entre 22,6 e 43,4%. A influência da temperatura (60 ou 95°C) domina sobre a influência da concentração de alcali (NaOH 0,5 ou 1%) (VÁZQUEZ *et al.*, 1986). Por outro lado, um aumento na selectividade da extração para os polifenóis foi observado com a subida de temperatura, mas a selectividade diminuiu com o aumento da concentração de álcali.

Também com a casca do pinheiro marítimo, JORGE *et al.* (1997) obtiveram, no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, rendimentos de extracções alcalinas (NaOH 3%) de cerca de 35% em 15 min, e até 45%, com o prolongamento do tempo extração até 90 minutos. No entanto, o aumento da temperatura de extração tornou a extração menos específica para as substâncias condensáveis com formaldeído: obteve-se uma relação linear inversa entre a temperatura (de 20 a 100°C) e o número de *Stiasny* (respectivamente, entre 105% e 75%). No entanto, se bem que seja fácil obter elevados rendimentos de extração da casca de pinheiro, estes extractos, depois de secos, apresentam uma solubilidade demasiado baixa: 10% em água e 20% em NaOH 5%. Esta é uma desvantagem comumente encontrada

com extractos de casca de pinheiro, que se pode tentar ultrapassar fazendo a sulfitação do extracto.

JORGE *et al.* (1999a), no laboratório de I&D da Bresfor, SA, estudaram a influência de cinco variáveis (concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , temperatura, tempo de extracção, proporção casca: licor e presença de ureia) e de uma constante ( $\text{NaOH}$  2%) em cinco parâmetros resultantes das várias condições de extracção (rendimento total da extracção e teores do extracto em fenóis totais, açúcares totais, enxofre total e em cinzas). O rendimento total foi sobretudo função do pH do licor, após dispersão da casca neste, e da temperatura. O tratamento com  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  de facto produziu extractos com enxofre e para cujos níveis contribuiu sobretudo a concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Os níveis de fenóis encontrados foram de cerca de 45% (equivalentes de catequina) e, nas condições experimentadas, as cinzas, após diálise, variaram entre cerca de 7 e 20%.

Posteriormente, foi verificado (JORGE *et al.*, 1999b) que a sulfitação torna os extractos de casca de pinheiro nitidamente mais hidrofílicos e propícios à preparação de resinas, com soluções menos viscosas para elevadas concentrações.

YAZAKI e COLLINS (1994a) obtiveram extractos da casca do pinheiro radiata através de uma série de extracções sucessivas, envolvendo apenas água ou  $\text{NaOH}$  aquoso, em várias concentrações, onde se fez um aquecimento rápido da mistura casca/solvente com injeção de vapor. Por ajuste do pH a 6 foi observada a precipitação de taninos na solução extracto, que foram separados e sulfitados. A adição desta fracção mais condensada e sulfitada de novo ao resto do extracto revelou uma viscosidade bastante mais baixa, que possibilitou

então a manufactura de contraplacado. Outras espécies de casca de pinheiro foram também investigadas, dando resultados diferentes dependendo da espécie da árvore (YAZAKI e COLLINS, 1994b), onde uma variável determinante foi o número de *Stiasny* do extracto.

### Copolimerização com resinas sintéticas

Como forma de obviar as dificuldades apresentadas pelos taninos da casca do pinheiro na preparação de adesivos, nomeadamente as massas moleculares elevadas, foi investigada a adição de taninos a um resol com um baixo teor em formaldeído que, por isso, deverá apresentar um elevado teor em grupos metilol, disponíveis para estabelecer pontes com as moléculas de taninos (VÁZQUEZ *et al.*, 1989). Com um grau de substituição de fenol de 33%, foi possível fabricar contraplacado com qualidade adequada. A partir de um planeamento estatístico, concluiu-se que entre as três variáveis da formulação da resina com influência na qualidade do contraplacado, nomeadamente a viscosidade, a razão formaldeído/fenol (F/F) e a razão soda/fenol (S/F), a razão S/F foi a mais crítica (VÁZQUEZ *et al.*, 1993). Por outro lado, ofereceu vantagem uma viscosidade elevada do resol e uma razão F/F baixa. Resinas com uma razão F/F da ordem de 2,0 - 2,5 apresentam um teor de formaldeído livre elevado, e gelificam demasiado rápido para as aplicações práticas (VÁZQUEZ *et al.*, 1992). Um valor de 1,8 foi adequado e a substituição de fenol pôde ser aumentada até 50%.

A copolimerização de extractos vegetais (casca de amendoim), fenol e formaldeído, onde o extracto substituiu o fenol em 40%, foi também já levada a cabo com sucesso, tanto em termos da

preparação da resina como da adesão à madeira e qualidade dos aglomerados (CHEN *et al.*, 1993). Outros extractos vegetais, nomeadamente de casca de pinheiro, de casca de noz pecã, de casca de amendoim ou de casca de carvalho (CHEN, 1982), da casca de várias espécies de eucalipto (FECHTAL e RIEDL, 1993), ou das folhas de várias coníferas (CHEN, 1992), demonstraram também possibilitar a substituição parcial do fenol na síntese de resinas com as quais foram fabricados aglomerados de qualidade comercial.

Outra forma para incorporar extractos vegetais em resinas fenólicas pode ser a dissolução prévia do extracto em fenol, na presença de um catalisador ácido, seguida da preparação do resol com formaldeído (SANTANA *et al.*, 1995) (33% de substituição). Mais do que isso, a dissolução da casca de acácia em fenol, na presença de ácido sulfúrico, também possibilitou a preparação de um resol onde o fenol foi substituído em 33% pela casca liquefeita, com a qual foram manufacturados aglomerados comparáveis aos aglomerados obtidos com uma resina fenólica comercial (SANTANA *et al.*, 1996).

Extractos de casca de pinheiro, juntamente com paraformaldeído, também foram incorporados em resinas de MDI, e foi divulgado curarem mesmo em presença de água, dando bons resultados em ensaios à escala industrial (PIZZI *et al.*, 1993).

### Resinas só com taninos

PIZZI e STEPHANOU (1994) têm defendido que é possível preparar adesivos baseados nos extractos da casca do pinheiro, sem necessidade de fortificação nem de modificação, onde o

pH é uma variável determinante para a obtenção de bons resultados. Os autores vão mesmo mais longe, ao concluir que os taninos da casca do pinheiro ou da casca da noz pecã tornam possíveis formulações melhores que as formulações baseadas em taninos da casca de acácia ou da madeira de quebracho: aglomerados com uma emissão de formaldeído menor, tolerância a níveis maiores de humidade nas partículas de madeira e ciclos de prensa mais curtos (PIZZI *et al.*, 1994).

PIZZI *et al.* (1995) divulgaram também várias formulações de resinas sem a adição de formaldeído, cuja cura é baseada na autocondensação dos taninos. Vários tipos de extractos de taninos, incluindo extractos de casca de pinheiro, foram testados. Segundo as palavras dos autores, o substrato lenhocelulósico funciona como catalisador da reacção de autocondensação induzida por um pH elevado, possibilitando obter aglomerados com qualidade interior com os taninos mais reactivos da noz pecã e da casca do pinheiro. Para os taninos menos reactivos do quebracho e da acácia, tornou-se necessário adicionar sílica finamente pulverizada para actuar também como catalisador. Os aglomerados fabricados com estas formulações têm, portanto, emissões zero de formaldeído proveniente da resina. Para aglomerados de qualidade exterior tem-se, no entanto, de adicionar uma pequena quantidade de formaldeído.

Um extracto alcalino de casca de pinheiro bravo, quando testado em solução em NaOH 5%, com fitas de papel de filtro impregnadas, para avaliar as propriedades físicas da resina curada a 175°C, revelou valores da resistência à tracção e de trabalho até à rotura da ordem dos valores obtidos com uma

resina de fenol-formaldeído (JORGE *et al.*, 1997). Testes de adesão à madeira, com colagem com pressão e à mesma temperatura, revelaram uma percentagem de falha de madeira superior a 90% em 92% das réplicas, e de 100% em 70% dos casos (JORGE *et al.*, 1998). Um extracto alcalino da casca de pinheiro, em solução alcalina e a elevadas temperaturas, aparentemente cura como uma resina e desenvolve adesão à madeira. É necessário, no entanto, testar as propriedades desta resina para a resistência à humidade, depois estar sujeita a água fria e a água em ebulição.

### Resinas de cura a frio

A elevada reactividade dos taninos da casca das coníferas pode, no entanto, ser uma vantagem para o desenvolvimento de resinas de cura a frio. A substituição até 50% de resina fenol-resorcinol-formaldeído (PRF) por taninos da casca do pinheiro não afectou a qualidade de madeira laminada (KREIBICH e HEMINGWAY, 1987).

Uma eliminação quase total do resorcinol em resinas de cura a frio foi divulgada (PIZZI *et al.*, 1988). Um tratamento com ácido clorídrico de uma formulação de resina de taninos de acácia foi apresentado como causando a formação de unidades de resorcinol ligadas às unidades flavonóides. Deste modo, foi possível reduzir o teor em resorcinol de resinas TRF (taninos-resorcinol-formaldeído) até 5,5%. Esta geração de unidades de resorcinol por rearranjo do anel A das unidades flavonóides tinha sido já defendida por PIZZI e DALING (1980) mas, neste caso, por meio de uma sulfitação intensa do extracto de acácia.

Na manufactura de vigas ligadas por

*fingerjoints*, cuja colagem se faz usualmente à temperatura ambiente, é vantajoso ter um desenvolvimento da adesão rápido para proceder com as etapas de fabrico seguintes. Um sistema possível para fazer a colagem é designado por *honeymoon*, onde a particularidade consiste em que as formulações aplicadas a cada das partes da *fingerjoint* são diferentes. Por exemplo, numa das faces adiciona-se um catalisador e na outra não. A incorporação de extractos de acácia ou de casca de pinheiro nessas formulações possibilitou baixar os custos de fabrico e diminuir o tempo de espera das vigas coladas até que se procedesse à maquinaria subsequente, acelerando assim a fabricação (PIZZI *et al.*, 1980).

### Reactividade

O formaldeído é de longe o agente reticulador mais comum para os taninos, tanto no campo de investigação como na produção de resinas à escala industrial. Um estudo comparativo da reactividade de vários aldeídos com taninos da acácia resultou na seguinte ordem decrescente de reactividade: formaldeído >> acetaldéído > furfural > n-butiraldéído > propionaldeído (ROUSSOUW *et al.*, 1980). Com os taninos da casca do pinheiro, a ordem de reactividade é diferente, mas o formaldeído permanece como muito mais reactivo que os restantes. Não têm sido divulgados testes de aglomerados fabricados com resinas de taninos e outros aldeídos além do formaldeído, provavelmente devido à diferença de preço.

Uma forma muito particular de influenciar a reactividade do fenol ou dos taninos com o formaldeído, divulgada por PIZZI (1979a), baseia-se na influência de iões metálicos bivalentes ou

trivalentes. Segundo este autor, a maior parte dos iões metálicos bivalentes aceleram a condensação do fenol com formaldeído, mas os iões trivalentes não só não apresentam este efeito catalítico como tendem a retardar a reacção, segundo a ordem seguinte (ordem decrescente de efeito catalítico):

Pb(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II) > Mn(II), Mg(II), Cu(II), Co(II) >  
> Mn(III), Fe(III) >> >> Be(II), Al(III) > Cr(III), Co(III)

Este efeito foi directamente proporcional à concentração do ião metálico presente.

É também proposto que a interacção com Zn(II) pode ainda levar à participação dos anéis B das unidades flavonóides a pH's da ordem de 4,5 - 5,5 (PIZZI, 1979b), embora esta participação do anel B não seja tão significativa que elimine a necessidade de fortificação. A adição de zinco às formulações de resina de taninos permite obter contraplacado com melhor qualidade e encurtar o ciclo de prensa. No caso do aglomerado de partículas, onde os taninos permitem ciclos de prensa muito curtos, a vantagem provém da possibilidade de baixar a temperatura da prensa, sem prejuízo da qualidade do aglomerado (PIZZI e CAMERON, 1981a).

Com o objectivo de aumentar a eficiência de reticulação por meio do envolvimento do anel B das unidades flavonóides, é necessário aplicar uma reacção diferente da condensação dos taninos com um aldeído. Tem sido defendido que MDI (metileno-difenil-isocianato) pode formar ligações com o anel B das unidades flavonóides, mesmo na presença de uma quantidade considerável de água (PIZZI, 1980).

Resinas preparadas simplesmente

pela mistura de soluções aquosas de taninos com soluções de formaldeído (formol) apresentam também a dificuldade de que, uma vez a prensa fechada, ocorre uma vaporização súbita do formaldeído o qual, uma vez na sua forma gasosa, escapa rapidamente do colchão do aglomerado. Esta perda de formaldeído pode ser evitada por emulsão do formol com parafina líquida, óleo de girassol ou óleo de linhaça, previamente à mistura com a solução de taninos, sem diminuição da resistência à água do aglomerado (PIZZI e CAMERON, 1981b).

### Captadores de formaldeído

Os taninos poderão também actuar como um captador de formaldeído. As emissões de formaldeído pelos produtos acabados são actualmente um assunto que suscita grande discussão e põem grandes restrições à comercialização dos derivados de madeira. A adição de taninos a resinas UF revelou um abaixamento das emissões a partir de aglomerados de partículas a curto-prazo, ficando por resolver, no entanto, as emissões de longo-prazo (CAMERON e PIZZI, 1986).

### Agradecimentos

Agradecimentos são devidos à Agência de Inovação, SA, pelo apoio financeiro prestado através da Medida 3.1b do Programa PRAXIS XXI (Projectos de Investigação em Consórcio).

### Referências

- CALVÉ, L., MWALONGO, G. C.J., MWINGIRA, B. A., RIEDL, B., SHIELDS, J.A., 1995. Characterization of wattle tannin based adhesives for Tanzania. *Holzforsch.* **49**(3) : 259-268.

- CAMERON, F.A., PIZZI, A., 1986. Tannin-induced formaldehyde release depression in urea-formaldehyde particleboard. *ACS Symposium Series*, Vol. 316 : 198-201.
- CHEN, C.M., 1982. Copolymer resins of bark and agricultural residue extracts with phenol and formaldehyde: 40 percent weight of phenol replacement. *Forest Prod. J.* **32**(11/12) : 14-18.
- CHEN, C.M., 1992. Bonding flakeboards with copolymer resins made of tree foliage extracts, phenol, and formaldehyde. *Holzforsch.* **46**(5) : 433-438.
- CHEN, C.M., CHEN, T.-Y., DONG, J., 1993. Bonding flakeboard of Taiwanese woods with copolymer resins of peanut hull extracts, phenol and formaldehyde. *Holzforsch.* **47**(5) : 435-438.
- DALTON, L.K., 1950. Tannin-formaldehyde resins as adhesives for wood. *Aust. J. Appl. Sci.* **1** : 54-70.
- FECHTAL, M., RIEDL, B., 1993. Use of *Eucalyptus* and *Acacia molissima* bark extract-formaldehyde adhesives in particleboard manufacture. *Holzforsch.* **47**(4) : 349-357.
- JORGE, F.C., BRITO, P., PEPINO, L., PORTUGAL, A., GIL, H., PEREIRA DA COSTA, R., 1999b. Resultados não publicados.
- JORGE, F.C., BRITO, P., PEPINO, L., PORTUGAL, A., GIL, H., PEREIRA DA COSTA, R., 1999a. Improved extraction of pine bark for wood adhesives. *Proc. 3<sup>rd</sup> European Panel Products Symposium*, Llandudno, Wales, 6-8 Oct.
- JORGE, F.C., NETO, C.P., IRLE, M., GIL, H., PEDROSA DE JESUS, J., 1998. Wood adhesives based on self-condensation of pine bark tannins. *Proc. 2<sup>nd</sup> European Panel Products Symposium*, Llandudno, Wales, 21-22 Sept.
- JORGE, F.C., NETO, C.P., IRLE, M., LAWTHOR, M., GIL, H., PEDROSA DE JESUS, J., 1997. Pine bark extract-based adhesives. A first approach in Portugal: problems and perspectives. *Proc. 1<sup>st</sup> European Panel Products Symposium*, Llandudno, Wales, 9-10 Oct., 1997.
- KREIBICH, R.E., HEMINGWAY, R.W., 1987. Condensed tannin-sulfonate derivatives in cold-setting wood-laminating adhesives. *Forest Prod. J.* **37**(2) : 43-46.
- LONG, R., 1991. Quebracho based polyphenols for use in wood panel adhesive system. *Holz Roh- Werks.* **49** : 485-487.
- PIZZI, A., 1978. Wattle-based adhesives for exterior grade particleboards. *Forest Prod. J.* **28**(12) : 42-47.
- PIZZI, A., 1979a. Phenolic and tannin-based adhesive resins by reactions of coordinated metal ligands. I. Phenolic chelates. *J. Appl. Polym. Sci.* **24** : 1247-1255.
- PIZZI, A., 1979b. Phenolic and tannin-based adhesive resins by reactions of coordinated metal ligands. II. Tannin adhesive preparation, characteristics, and application. *J. Appl. Polym. Sci.* **24** : 1257-1268.
- PIZZI, A., 1980. Exterior wood adhesives by MDI crosslinking of polyflavonoid tannin B rings. *J. Appl. Polym. Sci.* **25** : 2123-2127.
- PIZZI, A., 1982. Pine tannin adhesives for particleboard. *Holz Roh Werks.* **40**: 293-301.
- PIZZI, A., 1983. Tannin-based wood adhesives. In *Wood Adhesives, Chemistry and Technology*. A. Pizzi, ed. Marcel Dekker, Inc., New York.
- PIZZI, A., CAMERON, F.A., 1981a. Decrease of pressing temperature and adhesive content by metallic ion analysis in tannin-bonded particleboard. *Holz Roh-Werks.* **39** : 463-467.
- PIZZI, A., CAMERON, F.A., 1981b. A new hardener for tannin adhesives for exterior particleboard. *Holz Roh-Werks.* **39**: 255-259.
- PIZZI, A., DALING, G.M.E., 1980. Laminating wood adhesives by generation of resorcinol from tannin extracts. *J. Appl. Polymer Sci.* **25** : 1039-1048.
- PIZZI, A., MEIKLEHAM, N., DOMBO, B., ROLL, W., 1995. Autocondensation-based, zero-emission, tannin adhesives for particleboard. *Holz Roh- Werks.* **53** : 201-204.
- PIZZI, A., OROVAN, E., CAMERON, F.A., 1988. Cold-set tannin-resorcinol-formaldehyde adhesives of lower resorcinol content. *Holz als Roh- und Werks.* **46** : 67-71.



- PIZZI, A., ROUSSOUW, D. du T., KNUFFEL, W.E., SINGMIN, M., 1980. Honeymoon phenolic and tannin-based fast-setting adhesive systems for exterior grade finger-joints. *Holzforsch. Holzverwert.* **32**(6) : 140-150.
- PIZZI, A., SCHARFETTER, H., KES, E.W., 1981. Adhesives and techniques open new possibilities for the wood processing industry. Part 1. Experience with tannin based adhesives. *Holz Roh-Werks.* **39** : 85-89.
- PIZZI, A., STEPHANOU, A., 1994. Fast vs. slow-reacting non-modified tannin extracts for exterior particleboard adhesives. *Holz Roh-Werks.* **52** : 218-222.
- PIZZI, A., VALENZUELA, J., WESTERMEYER, C., 1994. Low formaldehyde emission, fast pressing, pine and pecan tannin adhesives for exterior particleboard. *Holz Roh-Werks.* **52** : 311-315.
- PIZZI, A., VON LEYSER, E.P., VALENZUELA, J., CLARK, J.G., 1993. The chemistry and development of pine tannin adhesives for exterior particleboard. *Holzforsch.* **47**(2) : 168-174.
- ROUSSOW, D.T., PIZZI, A., MCGILLIVRAY, G., 1980. The kinetics of condensation of phenolic polyflavonoid tannins with aldehydes. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18** : 3323-3343.
- ROUX, D.G., FERREIRA, D., HUNDT, H.K.L., MALAN, E., 1975. Structure, stereochemistry, and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application. *Appl. Polym. Symp.* **28** : 335-353.
- SANTANA, M.A.E., BAUMANN, M.G.D., CONNER, A.H., 1995. Resol resins prepared with tannin liquified in phenol. *Holzforsch.* **49**(2): 146-152.
- SANTANA, M.A.E., BAUMANN, M.G.D., CONNER, A.H., 1996. Phenol-formaldehyde plywood adhesive resins prepared with liquefied bark of black wattle (*Acacia mearnsii*). *J. Wood Chem. Technol.* **16**(1) : 1-19.
- TISLER, V. *et al.*, 1998. Possibility of Tannin Production in Slovenia. *Holzforsch. Holzverwert.* **50**(1) : 11-13.
- VÁZQUEZ, G., ANTORRENA, G., FRANCISCO, J.L., ARIAS, M.C., GONZÁLEZ, J., 1993. Exterior plywood resins formulated from *Pinus pinaster* bark extracts. *Holz Roh-Werks.* **51** : 221-224.
- VÁZQUEZ, G., ANTORRENA, G., FRANCISCO, J.L., GONZÁLEZ, J., 1992. Properties of phenolic-tannin adhesives from *Pinus pinaster* bark extracts as related to bond quality in *Eucalyptus* plywoods. *Holz Roh-Werks.* **50** : 253-256.
- VÁZQUEZ, G., ANTORRENA, G., PARAJÓ, J.C., 1986. Selection of operational conditions in alkaline lixiviation of *Pinus pinaster* bark. *Holz Roh-Werks.* **44** : 415-418.
- VÁZQUEZ, G., ANTORRENA, G., PARAJÓ, J.C., 1987a. Studies on the utilization of *Pinus pinaster* bark. Part 1. Chemical constituents. *Wood Sci. Technol.* **21** : 65-74.
- VÁZQUEZ, G., ANTORRENA, G., PARAJÓ, J.C., 1987b. Studies on the utilization of *Pinus pinaster* bark. Part 2. Kinetics and yields of alkaline extractions. *Wood Sci. Technol.* **21** : 155-166.
- VÁZQUEZ, G., ANTORRENA, G., PARAJÓ, J.C., FRANCISCO, J.L., 1989. Preparation of wood adhesives by polycondensation of phenolic acids from *Pinus pinaster* bark with resoles. *Holz Roh-Werks.* **47** : 491-494.
- YAZAKI, Y., COLLINS, P.J., 1994a. Wood adhesives from *Pinus radiata* bark. *Holz Roh-Werks.* **52** : 185-190.
- YAZAKI, Y., COLLINS, P.J., 1994b. Wood adhesives based on tannin extracts from barks of some pine and spruce species. *Holz Roh-Werks.* **52** : 307-310.
- ZHAO, L., CAO, B., WANG, F., YAZAKI, Y., 1994. Chinese wattle tannin adhesives suitable for producing exterior grade plywood in China. *Holz Roh-Werks.* **52** : 113-118.

Submetido para publicação em Janeiro de 2001

Aceite para publicação em Outubro de 2001